

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08260147  
PUBLICATION DATE : 08-10-96

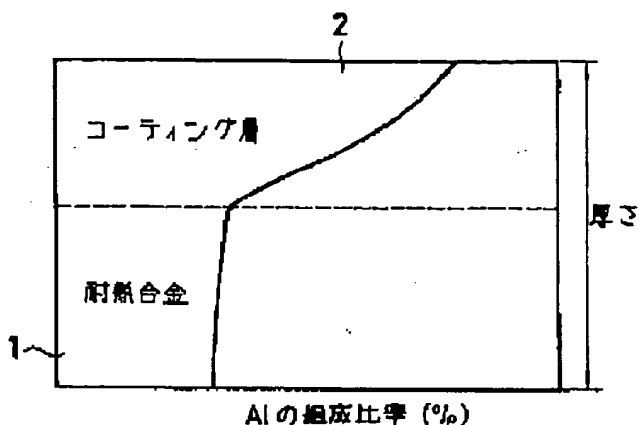
APPLICATION DATE : 17-03-95  
APPLICATION NUMBER : 07084533

APPLICANT : TOSHIBA CORP;

INVENTOR : ITO YOSHIYASU;

INT.CL. : C23C 16/08

TITLE : CHEMICALLY VAPOR-DEPOSITED  
ALUMINIDE MEMBER OF  
HEAT-RESISTANT ALLOY AND ITS  
FORMATION



ABSTRACT : PURPOSE: To produce a chemically vapor-deposited aluminide member of a heat-resistant alloy in which corrosion and oxidation resistances and toughness are compatible and to provide a method for forming the same.

CONSTITUTION: In this chemically vapor-deposited aluminide member, the inside of a heat-resistant alloy as the product to be treated using Ni or Co as a base uses an aluminide film small in the ratio of the Al compsn., and the outside of the heat-resistant alloy uses an aluminide film high in the ratio of the Al compsn. In this case, the ratio of the Al compsn. is gradually made gradient toward the outside of the heat-resistant alloy, at need. As for the method for forming the chemically vapor-deposited aluminide member, the heat-resistant alloy as the product to be treated using Ni or Co as a base and the molten metal of Al are housed in a reaction vessel to be heated to a high temp.,  $\text{AlCl}_3$  is fed to the molten metal from an Al raw material vessel to the molten metal, a gaseous mixture of  $\text{AlCl}$  and  $\text{H}_2$  is fed to the heat-resistant alloy from the Al molten metal, and a chemically vapor-deposited aluminide film is formed on the surface of the heat-resistant alloy.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 2 3 C 16/08

識別記号

庁内整理番号

F I

C 2 3 C 16/08

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-84533

(22) 出願日 平成7年(1995)3月17日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 齋藤 正弘

神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目4番地

株式会社東芝京浜事業所内

(72) 発明者 高橋 雅士

神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目4番地

株式会社東芝京浜事業所内

(72) 発明者 伊藤 義康

神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目4番地

株式会社東芝京浜事業所内

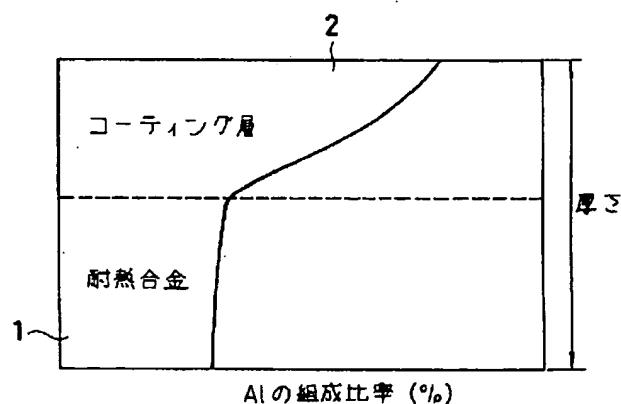
(74) 代理人 弁理士 紋田 誠

(54) 【発明の名称】 耐熱合金の化学蒸着アルミナイド部材及びその形成方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、耐食耐酸化性とじん性を両立させた耐熱合金の化学蒸着アルミナイド部材及びその形成方法を得ることである。

【構成】 本発明の化学蒸着アルミナイド部材は、Ni又はCoをベースとした被処理品の耐熱合金内側は、Al組成比率の小さなアルミナイド皮膜とし、耐熱合金外側は、Al組成比率の大きなアルミナイド皮膜としている。この場合、必要に応じて耐熱合金外側に向かって徐々にAl組成比率を傾斜させる。そして、本発明の化学蒸着アルミナイド部材の形成方法は、Ni又はCoをベースとした被処理品の耐熱合金とAl溶湯とを高温に加熱される反応容器に収納し、Al原料器から溶湯にAlCl<sub>3</sub>を供給し、Al溶湯からAlCl<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガスを耐熱合金に供給し、耐熱合金の表面に化学蒸着アルミナイド皮膜を生成させるようにしている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ni又はCoをベースとした被処理品の耐熱合金内側でAl組成比率の小さなアルミナイド皮膜を、前記耐熱合金外側でAl組成比率の大きなアルミナイド皮膜を生成させたことを特徴とする耐熱合金の化学蒸着アルミナイド部材。

【請求項2】 Ni又はCoをベースとした被処理品の耐熱合金内側は、Al組成比率の小さなアルミナイド皮膜とし、耐熱合金外側に向かって徐々にAl組成比率を傾斜させ、前記耐熱合金外側はAl組成比率の大きなアルミナイド皮膜としたことを特徴とする耐熱合金の化学蒸着アルミナイド部材。

【請求項3】 Ni又はCoをベースとした被処理品の耐熱合金とAl溶湯とを高温に加熱される反応容器に収納し、Al原料器から前記Al溶湯にAlCl<sub>3</sub>を供給し、前記Al溶湯からAlCl<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガスを前記耐熱合金に供給し、前記耐熱合金の表面に化学蒸着アルミナイド皮膜を生成させるようにしたことを特徴とする化学蒸着アルミナイド部材の形成方法。

【請求項4】 前記Al溶湯からのAlCl<sub>3</sub>は、最初は10 その量を低くし、徐々にその量を高くし、耐熱合金内側から外側へ向かってのAl組成比率を傾斜させたアルミナイド皮膜を生成させるようにしたことを特徴とする請求項3に記載の化学蒸着アルミナイド部材の形成方法。

【請求項5】 前記Al溶湯の温度は、最初は20 その温度を低くし、徐々にその温度を高くし、耐熱合金内側から外側へ向かってのAl組成比率を傾斜させたアルミナイド皮膜を生成させるようにしたことを特徴とする請求項3に記載の化学蒸着アルミナイド部材の形成方法。

【請求項6】 最初は前記Al溶湯でのAlCl<sub>3</sub>ガスと溶融Alとの接触面積を小さくし、徐々にAl溶湯でのAlCl<sub>3</sub>ガスと溶融Alとの接触面積を大きくし、耐熱合金内側から外側へ向かってのAl組成比率を傾斜させたアルミナイド皮膜を生成させるようにしたことを特徴とする請求項3に記載の化学蒸着アルミナイド部材の形成方法。

【請求項7】 前記AlCl<sub>3</sub>ガスを前記Al溶湯での溶融Al中にバブリングすることにより、前記Al溶湯でのAlCl<sub>3</sub>ガスと前記溶融Alの接触面積を増大させたことを特徴とした請求項6に記載の化学蒸着アルミナイド部材の形成方法。

【請求項8】 前記Al溶湯中の溶融Alに振動を加えることにより、前記Al溶湯でのAlCl<sub>3</sub>ガスと前記溶融Alの接触面積を増大させたことを特徴とした請求項6に記載の化学蒸着アルミナイド部材の形成方法。

【請求項9】 最初は前記被処理品の温度を低くし、徐々に前記被処理品の温度を高くし、耐熱合金内側から外側へ向かってのAl組成比率を傾斜させたアルミナイド皮膜を生成させるようにしたことを特徴とする請求項3に記載の化学蒸着アルミナイド部材の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ニッケルNi又はコバルトCoをベースとした耐熱合金の耐食耐酸化性向上のための耐熱合金の化学蒸着アルミナイド部材及びその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ニッケルNi又はコバルトCoをベースとした耐熱合金は、高温強度や耐食耐酸化性に優れるため、航空、宇宙、自動車、化学、エネルギー等の幅広い分野で利用されている。特に発電用のガスタービンでは、高温で腐食酸化雰囲気などの厳しい環境で使用され、運転温度の高温化が発電効率の向上に直接結び付くため、高温強度や耐食耐酸化性の向上のための多くの検討が試みられている。

【0003】ところで、アルミニウムAlやクロムCr等の耐食耐酸化性元素の添加による耐食耐酸化性の向上対策では、耐熱部材の高温強度の低下を招くことが多い。そこで、セラミックや金属間化合物による析出強化に見られる合金化や一方凝固や単結晶に代表される結晶制御などの方法により、高温強度を向上させた耐熱合金を基材とし、その表面に耐食耐酸化材料をコーティングすることにより高温強度と耐食耐酸化性の両立が図られる方法が良く用いられている。

【0004】例えば、ガスタービンの代表的な高温部材である動翼や静翼では、MCrAlY合金とよばれる耐食耐酸化性合金が、溶射法により耐熱合金である動翼や静翼の基材表面にコーティングされる場合が多い。MCrAlY合金は、Ni、Co、Fe又はそれらの合金をベースとし、耐食耐酸化性のCr、Al、Yなどを多く含んだものである。これは、表面のMCrAlY合金が、高温耐食酸化雰囲気に晒された際、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主体とした非常に緻密な保護皮膜を形成するためである。すなわち、この保護皮膜により酸素の拡散や透過速度が抑制されるので、強度メンバーである翼基材の腐食や酸化損傷を防止できる。

【0005】ここで、MCrAlY合金のコーティング層は、酸素の透過が小さいように緻密で、かつ、コーティング中におけるAlやCrの消耗がないことが必須である。このことを考慮して、溶射法としてはArなど減圧雰囲気でのプラズマ溶射法や高速の燃焼ガスによる溶射法の高速ガス流を発生できる溶射法が用いられる。

【0006】さらに、高温耐食酸化性を向上させるための方法として、上記のMCrAlY合金皮膜表面にAlの組成比率が高い層を設ける試みがある。その方法の一つは、Alバック法とよばれているものである。そのAlバック法では、翼材料等の耐熱合金の被処理品を、被覆材料（Al又はAl合金）、活性剤（ハロゲン化アンモニウム、又はハロゲン化アルカリ金属）とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の不活性充填材を含有するAlバック粉末中に埋設

し、Al等の非酸化性雰囲気中で750~1250℃に加熱保持することにより、Alが被処理品中に浸透し、表面にMCrAlY合金のマトリクスとAlを含むNiAl系やCoAl系の金属間化合物とが形成される。このNiAl系やCoAl系の金属間化合物層の厚さは、処理温度や処理時間などにより制御できる。また、Al源から被処理品へのAlの移行を容易にする働きをする。

【0007】もう一つの方法として、Alハロゲン化ガスの熱分解や酸素還元を利用した化学蒸着法(CVD法)が用いられている。このCVD法はガス反応を利用した方法であるために、ガスが入り込む細い部分にコーティングできるという特徴を持つ。例えば、ガスタービンの翼内部へ冷却ガスを送る冷却流路の内面への耐食コーティングの応用がある。これは、近年のガスタービン運転温度の高温化に伴い、翼自体の温度が上がり耐食耐酸化性を付加する必要があるためであるにもかかわらず、前述の溶射法やAlバック法では、形状的にコーティングが不可能であるためである。

【0008】CVD法による一つの方法として、耐熱合金の被処理品を高温に加熱した反応容器内に配置して一度真空引きし、AlCl<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガスを供給して、AlCl<sub>3</sub>を水素還元して生成されたAlを被処理品中に浸透させる方法がある。この方法によると、熱力学的に低温でのAlCl<sub>3</sub>の水素還元反応は生じにくいので、耐酸化性を向上させるために必要な数~数十μmのNiAl系やCoAl系の金属間化合物に被処理品表面に形成させようとするれば、1000℃以上の高温中に、数十時間もの長時間保持する必要がある。そのために、このCVD処理中に耐熱合金の被処理品が熱的ダメージを受け、被処理品の材料強度が低下するという問題点がある。

【0009】さらに、もう一つの方法として、上記AlCl<sub>3</sub>ガスを一度Al溶湯中に熔融Alと接触させ、Al低次化合物のAlClガスと反応ガスとして用いる方法が提案されている。この方法によると、AlCl<sub>3</sub>の熱分解によりAlが生成し、そのAlを被処理品中に浸透させることができる。AlCl<sub>3</sub>の熱分解が低温で生じやすいので、被処理品を高温に晒すことなく、表面にNiAl系やCoAl系の金属間化合物を形成できる。

【0010】以上のように、高温の腐食酸化雰囲気中使用する耐熱合金の高温強度と耐食耐酸化性を両立させるために、耐熱合金表面に耐食耐酸化コーティングを施す試みはある。CVD法について見れば、耐熱合金上にNiAl系やCoAl系の金属間化合物を効率良く形成する方法や装置に関する検討はなされている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】ところが、耐熱合金上に形成するNiAl系CoAl系の金属間化合物は非常に脆いにもかかわらず、コーティングした被覆の強度的な検討はほとんどなされていない。NiAl系やCo

Al系の金属間化合物は、定性的にはAlの組成比率が大きいほど、耐食耐酸化は優れているが、じん性に劣るという特性を有する。すなわち、耐熱合金上に形成するコーティングした皮膜が単層だけでは、耐食耐酸化性とじん性を両立させることができない。

【0012】本発明の目的は、耐食耐酸化性とじん性を両立させた耐熱合金の化学蒸着アルミナイド部材及びその形成方法を得ることである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の化学蒸着アルミナイド部材は、Ni又はCoをベースとした被処理品の耐熱合金の内側は、Al組成比率の小さなアルミナイド皮膜とし、耐熱合金の外側は、Al組成比率の大きなアルミナイド皮膜としている。この場合、必要に応じて耐熱合金の外側に向かって徐々にAl組成比率を傾斜させる。

【0014】そして、本発明の化学蒸着アルミナイド部材の形成方法は、Ni又はCoをベースとした被処理品の耐熱合金とAl溶湯とを高温に加熱される反応容器に収納し、Al原料器から溶湯にAlCl<sub>3</sub>を供給し、Al溶湯からAlClとH<sub>2</sub>との混合ガスを耐熱合金に供給し、耐熱合金の表面に化学蒸着アルミナイド皮膜を生成させるようにしている。

【0015】この場合、Al溶湯からのAlCl<sub>3</sub>は、最初はその量を低くし、徐々にその量を高くし、又は、Al溶湯の温度は、最初はその温度を低くし、徐々にその温度を高くして、耐熱合金内側から外側へ向かってのAl組成比率を傾斜させたアルミナイド皮膜を生成させる。

【0016】また、耐熱合金内側から外側へ向かってのAl組成比率を傾斜させたアルミナイド皮膜を生成させる別の方法として、最初はAl溶湯でのAlCl<sub>3</sub>ガスと熔融Alとの接触面積を小さくし、徐々にAl溶湯でのAlCl<sub>3</sub>ガスと熔融Alとの接触面積を大きくする。この場合、AlCl<sub>3</sub>ガスをAl溶湯での熔融Al中にバブリングするか、又は、Al溶湯中の熔融Alに振動を加えることにより、Al溶湯でのAlCl<sub>3</sub>ガスと熔融Alの接触面積を増大させる。

【0017】さらに、また、耐熱合金内側から外側へ向かってのAl組成比率を傾斜させたアルミナイド皮膜を生成させる別の方法として、最初は被処理品の温度を低くし、徐々に被処理品の温度を高くして、耐熱合金内側から外側へ向かってのAl組成比率を傾斜させたアルミナイド皮膜を生成させる。

【0018】

【作用】本発明の化学蒸着アルミナイド部材は、Al組成比率の小さなアルミナイド皮膜としている耐熱合金内側でじん性を保持し、Al組成比率の大きなアルミナイド皮膜としている耐熱合金外側で耐食耐酸化性を保持している。従って、耐食耐酸化性とじん性を両立させるこ

とができる。耐熱合金外側に向かって徐々にAl組成比率を傾斜させる場合はその特性がより良好になる。

【0019】本発明の化学蒸着アルミナイド部材の形成方法は、Ni又はCoをベースとした被処理品の耐熱合金とAl溶湯とを反応容器内で高温に加熱し、Al原料器からAl溶湯に供給されるAlCl<sub>3</sub>を、Al溶湯中のAlと接触させて生成したAlClとH<sub>2</sub>との混合ガスを耐熱合金に供給し、AlClから熱分解したAlが被処理品に浸透し、その表面にNiAl系やCoAl系の金属間化合物を生成して耐熱合金の表面に化学蒸着アルミナイド皮膜を生成する。

【0020】この場合、Al溶湯からのAlCl量を変化させることにより、熱分解して生じるAl量が制御できるので、被処理品の表面に形成するNiAl系やCoAl系の金属間化合物の組成比率を制御できる。また、Al溶湯温度や、Al溶湯でのAlCl<sub>3</sub>ガスと溶融Alとの接触面積を変えることにより、被処理品に供給するAlClガス濃度が制御できるので、被処理品の表面に形成するNiAl系やCoAl系の金属間化合物の組成比率を制御できる。

【0021】また、Al溶湯の溶融AlCl<sub>3</sub>ガスをパブリックすることや、Al溶湯を振動させることにより、AlClへの反応が制御でき、一方、被処理品の温度を変化させることにより、AlClガスからAlの熱分解反応とAlの被処理品中の拡散を制御できるので、被処理品の表面に形成するNiAl系やCoAl系の金属間化合物の組成比率を制御できる。これによって、耐熱合金内側から外側へ向かってのAl組成比率を傾斜させたコーティングが可能となる。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。図1は本発明の耐熱合金の化学蒸着アルミナイド部材（以下化学蒸着アルミナイド皮膜という）の説明図である。まず、被処理品の耐熱合金1は、Ni又はCoをベースとして高温強度に優れた超合金である。コーティング層2は耐熱合金よりもAlの組成比率を大きくしたものであり、耐熱合金の耐食耐酸化性を向上させるものである。具体的には、このコーティング層2は耐熱合金1側ではAlの組成比率は耐熱合金と同様であるが、表面に向かって徐々にAlの組成比率が増大している。また、腐食性のガスの透過のない非常に緻密な層である。

【0023】次に、図2に耐熱合金のマトリクス成分であるNiとAlとの状態を、図3に耐熱合金のマトリクス成分であるCoとAlとの状態をそれぞれ示す。図2及び図3から分かるように、Ni、Coともに、NiとAl又はCoとAlの組成比率が異なる数多くの金属間化合物が存在するのが明らかである。上記の耐熱合金から表面に向かって徐々にAlの組成比率が増大したコーティング層2は、NiAl系では、Ni<sub>3</sub>Al、NiAl、Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>、NiAl<sub>3</sub>の順、CoAl系では、

CoAl、Co<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>、Co<sub>4</sub>Al<sub>13</sub>、Co<sub>2</sub>Al<sub>9</sub>の順のように、耐熱合金から表面に向かってAlの組成比率が増大したNiAl系又はCoAl系金属間化合物の多層体や単層であっても、層中でそれらの金属間化合物の析出割合が表面でAlの組成比率が多くなるように変化しているものなどが含まれる。

【0024】図4は、本発明の耐熱合金への化学蒸着アルミナイド皮膜を生成するための装置を示す。耐熱合金への化学蒸着アルミナイド皮膜を形成するための装置は、ガス供給系3、Al原料器4、Al溶湯5、反応容器6、排気スクラバ系7とから構成される。これを用いて、耐熱合金への化学蒸着アルミナイド皮膜の形成方法を説明する。

【0025】まず、反応容器6内に被処理品8である耐熱合金をセットした後、配管や反応容器6内を真空引きし、H<sub>2</sub>ガス等の不活性ガスに置換する。次に、このH<sub>2</sub>ガス雰囲気中でAl原料器4、Al溶湯5及び反応容器6の温度を、それぞれ所定の温度まで上げる。Al原料器4は、3価のAlハロゲン化ガスを生成するためのものであり（ $3\text{HCl} + \text{Al} \rightarrow \text{AlCl}_3 + 3/2\text{H}_2$ ）、その温度T<sub>1</sub>はAlCl<sub>3</sub>の反応気化温度である350℃以上とする。同時に反応容器6までの配管も生成したAlClが固化しないように、リボンヒータなどで350℃以上に保持する。

【0026】Al溶湯5は、3価のAlハロゲン化ガスをAl溶湯5内の溶融したAlに接触させ、1価のAlハロゲン化ガスへ変換するためのものである（ $\text{AlCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{AlCl} + 2\text{HCl}$ ）。この反応は高温であるほど進みやすいため、通常、Al溶湯温度T<sub>2</sub>は、900℃以上とする。反応容器6では被処理品8の耐熱合金表面にアルミナイド皮膜を形成する。Alハロゲン化ガスからアルミナイド皮膜を形成する反応は、図5に示すように、(a) AlCl<sub>3</sub>を水素還元する方法、(b) AlClを水素還元する方法、(c) AlClを熱分解する方法の3種類がある。ここでは強度低下など耐熱合金の熱的ダメージが少ないように、Alの融点（668℃）から1000℃程度の低温で標準生成自由エネルギーが最も小さいAlClを熱分解する方法を主体的に利用する。前述のように、Al溶湯5でAlCl<sub>3</sub>をAlClに変換したのは、このためである。

【0027】反応容器6の温度T<sub>3</sub>は、Alの融点以上で、かつAl溶湯温度T<sub>2</sub>以下とする。このように、各部の温度を上げた後、ガス供給系3からAlハロゲン化ガスを生成するためのHClガス、AlCl<sub>3</sub>をAlClに変化するためのH<sub>2</sub>ガス、それらのキャリアのArガスをそれぞれ所定の流量だけ供給する。同時に、排気スクラバ系7では、反応容器6内の圧力を一定に保つためにポンプ9を作動し、また、有毒なHClが直接大気放出されないように、スクラバ10で中和処理される。この状態で保持することにより、被処理品8の耐熱合金

表面にアルミナイド皮膜が形成される。

【0028】所定のアルミナイド皮膜が形成された後は、A1溶湯5及び反応容器6の加熱用のヒータ11を停止する。同時にガス供給系3からの各ガスの供給を停止した後、反応容器6内をArガスに置換しポンプも停止する。反応容器6内の温度が200℃以下に低下すれば、反応容器6内を大気解放しアルミナイド皮膜が形成された被処理品8である耐熱合金を取り出す。

【0029】次に、以上のような耐熱合金への化学蒸着アルミナイド皮膜の形成方法を用い、図1に示した耐熱合金側の表面に向かって徐々にA1の組成比率が増大したコーティング層の形成方法の一実施例を説明する。

【0030】アルミナイド皮膜の形成は、耐熱合金表面でのA1C1ガスの熱分解と耐熱合金中のA1の拡散反応によって決まる。従って、耐熱合金表面に形成されるアルミナイド皮膜の形態は、処理温度（反応容器温度）によって決まる。実際、形成するNiAl系金属間化合物の処理温度依存性を見ると、図6に示すように処理温度が低いほど高A1の化合物（NiAl<sub>3</sub>）となり、処理温度が高いほど低A1の化合物（Ni<sub>3</sub>Al）となるのが分かる。このことを利用すれば処理温度を変化させることにより、耐熱合金から表面に向かって徐々にA1の組成比率が増大したコーティング層の形成が可能である。

【0031】すなわち、最初は1200℃に加熱して耐熱合金中に析出した金属間化合物と同様の低A1のNiAl系金属間化合物Ni<sub>3</sub>Alをコーティングし、徐々に温度を下げることで、NiAl<sub>3</sub>までA1の組成比率が大きい金属間化合物が形成できる。また、各層の厚さは処理時間を変えることにより所望の厚さを得ることが可能であり、処理温度とその処理時間とを変えることにより、任意のA1の組成比率の変化を持たせた耐熱合金への化学蒸着アルミナイド皮膜の形成が可能である。

【0032】耐熱合金側の表面に向かって、徐々にA1の組成比率が増大したコーティング層のもう一つの形成方法がある。耐熱合金表面で熱分解反応してA1を生成するA1C1ガスの絶対量は濃度を制御する方法である。処理温度が一定で耐熱合金へのA1の拡散条件が一定の場合には、A1C1ガスの絶対量や濃度により耐熱合金表面で熱分解反応を生成するA1の量を制御することができ、形成されるNiAl系金属間化合物の形態を変えることができる。すなわち、A1C1ガスの絶対量や濃度が小さい場合には、低A1のNiAl系金属間化合物、ガスの絶対量や濃度が大きい場合には、高A1のNiAl系金属間化合物となる。これを応用すれば、前述の処理温度を変える方法と同様に、耐熱合金から表面に向かって徐々にA1の組成比率が増大したコーティング層の形成が可能である。

【0033】以上の説明はNiについて説明したが、A1の組成比率が異なる多数の金属間化合物を持つCoに

についても同様である。

【0034】次に、A1C1ガスの熱分解反応や耐熱合金中のA1の拡散反応ともに、温度に大きな影響を受ける。A1C1ガスの熱分解反応について見れば、図5からも明らかなように、温度が低いほど標準生成自由エネルギーが小さいので反応が進みやすく、多量のA1が生成される。一方、耐熱合金中のA1の拡散反応であるが、実際には耐熱合金がNi、Coをベースとした多元系合金で、多くの金属間化合物が存在するために反応が複雑ではあるが、A1がベース材のNiやCoと反応すると、定性的には拡散反応Dは下記の一般式に従うと言える。

$$【0035】D=D_0 \exp(-Q/RT)$$

ただし、D<sub>0</sub>；拡散定数

Q；活性化エネルギー

R；ボルツマン定数

T；温度

【0036】このことから、耐熱合金中のA1の拡散反応、温度上昇により急激に進むのは明らかである。

【0037】以上のように、低温では多量のA1が生成するにもかかわらず、耐熱合金中にA1が拡散していきにくい。逆に、高温ではA1が生成しにくい、耐熱合金中をA1が拡散しやすい。すなわち、定性的には、低温では耐熱合金表面で高A1となり、高温では耐熱合金表面で低A1となる傾向にあることが分かる。実際、形成されるNiAl系金属間化合物の処理温度依存性を見ると、図6にも示すように処理温度が低いほど高A1の化合物となる。また、処理時間が一定の場合、形成されるアルミナイド皮膜の厚さは耐熱合金中のA1の拡散で決まるので、処理時間が長いほど厚くなる。従って、処理温度や処理時間を制御することにより、NiAl系金属間化合物の形態や厚さを変えることが可能である。

【0038】A1C1ガスの絶対量を制御する方法としては、ガス供給系で供給するHClガスを変える方法がある。A1原料器で、 $3HCl + A1 \rightarrow A1Cl_3 + 3/2H_2$ の十分な反応を起こさせると、HClを増加させることで、A1Cl<sub>3</sub>の生成量も増加させることができる。また、A1溶湯で $A1Cl_3 + H_2 \rightarrow A1Cl + 2HCl$ の十分な反応を起こさせれば、HClを変えることで、A1C1ガスの絶対量を制御できる。

【0039】もう一つのA1C1ガスの絶対量を制御する方法としては、ポンプの能力を変える方法がある。当然のことであるが、供給するガス量が一定の場合、ポンプの能力を変えることにより、処理雰囲気圧力が変化し、A1C1ガスの絶対量を変えることができる。

【0040】一方、濃度を制御する方法としては、反応に寄与しない供給するガスのArやH<sub>2</sub>の量を変える方法がある。ガス供給系から供給するArやH<sub>2</sub>のガス量を変えることにより、被処理品の耐熱合金表面でのA1C1とAr、H<sub>2</sub>、A1Cl<sub>3</sub>などのガス濃度を制御す

ることができる。

【0041】もう一つのAlCl<sub>3</sub>ガスの濃度を制御する方法としては、Al溶湯での溶融Al温度やAlCl<sub>3</sub>と溶融Alとの接触面積を変える方法などがある。Al溶湯での溶融Al温度を下げれば、AlCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> → AlCl + 2HClの反応が進みにくくなるために、AlClを低下させることができる。また、AlCl<sub>3</sub>と溶融Alとの接触面積を小さくすれば、AlClを低下させることができる。

【0042】また、上記のように、耐熱合金表面にアルミナイド皮膜を化学蒸着法により形成することにより、Al元素がNiやCoの結晶中に侵入型で入り込むことや耐熱合金基材よりもアルミナイド皮膜の方が線膨張係数が小さいことにより、高温でのアルミナイド処理後の室温において、アルミナイド皮膜に圧縮の残留応力を印加させることができる。

【0043】次に、本発明による耐熱合金への化学蒸着アルミナイド皮膜及びその形成方法の効果について、図7乃至図9を用いて説明する。

【0044】まず、Ni又はCoをベースとした耐熱合金表面に、その耐熱合金よりもAlの組成比率が大きいアルミナイド皮膜を形成させることにより、耐食耐酸化性が向上できる。その耐食耐酸化性は、図7に示すようにAlの組成比率が大きいものほど優れている。また、Ni又はCoをベースとした耐熱合金表面に、アルミナイド皮膜を形成させることにより、疲労強度を向上できる。その疲労強度は図7に示すように、Alの組成比率が大きいものほど優れている。

【0045】また、Ni又はCoをベースとした耐熱合金表面に、アルミナイド皮膜をCVD法により形成することにより、アルミナイド皮膜に圧縮の残留応力が印加される。したがって、疲労強度を向上することができ、かつクラック等の進展を抑制することができる。

【0046】本発明では、耐熱合金表面でのAlの組成比率が大きく(NiAl<sub>3</sub>)、内部に向かってAlの組成比率が小さくなるようにAl量が傾斜したAlコーティング材としている。従って、耐食耐酸化性は、主として表面材料によるので、図8に示すように高AlのNiAl系金属間化合物のNiAl<sub>3</sub>コーティング材と同等の耐食耐酸化性や疲労強度を有する。一方、じん性については図9に示すようにNiAl<sub>3</sub>が非常に脆いために熱衝撃寿命は短い、本発明のAlコーティング材で

は、Alの傾斜組成でのじん性に優れるために、耐熱衝撃性が向上する。すなわち、本発明のAlの組成比率が傾斜したAlコーティング材では、耐食耐酸化性、疲労強度、また耐熱衝撃性の全てが優れたものにできる。

【0047】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、耐食耐酸化性に優れ、かつ耐熱衝撃特性(じん性)にも優れたNi又はCoをベースとした耐熱合金表面への化学蒸着アルミナイド部材及びその形成方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の耐熱合金の化学蒸着アルミナイド部材の説明図

【図2】耐熱合金のマトリクス成分であるNiとAlとの状態を示す説明図

【図3】耐熱合金のマトリクス成分であるCoとAlとの状態を示す説明図

【図4】本発明の耐熱合金への化学蒸着アルミナイド皮膜を生成するための装置を示す構成図

【図5】Alハロゲン化ガス～アルミナイド皮膜を形成する各々の反応の特性図

【図6】耐熱合金表面に形成されるアルミナイド皮膜の形態と処理温度との関係の説明図

【図7】NiとAlとの組成比率が異なるいくつかの金属間化合物についての耐食耐酸化性、疲労強度、及びじん性の特性図

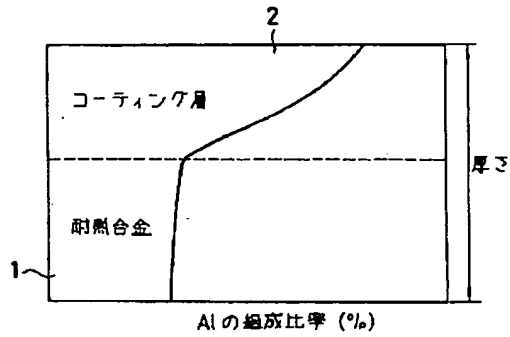
【図8】本発明の化学蒸着アルミナイド部材の耐食耐酸化性特性の説明図

【図9】本発明の化学蒸着アルミナイド部材の耐熱衝撃特性の説明図

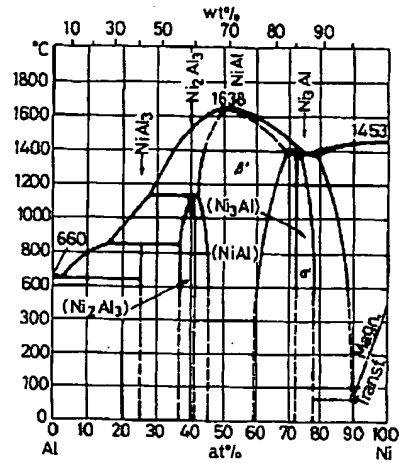
【符号の説明】

- 1 耐熱合金
- 2 コーティング層
- 3 ガス供給系
- 4 Al原料器
- 5 Al溶湯
- 6 反応容器
- 7 排気スクラバ系
- 8 被処理品
- 9 ポンプ
- 10 スクラバ
- 11 ヒータ

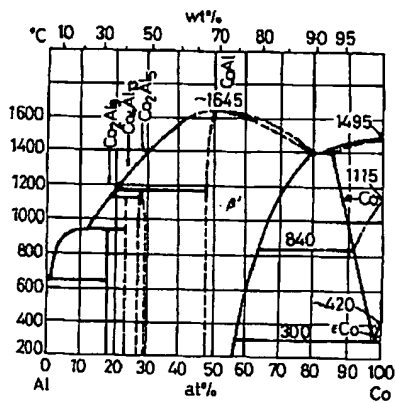
【図1】



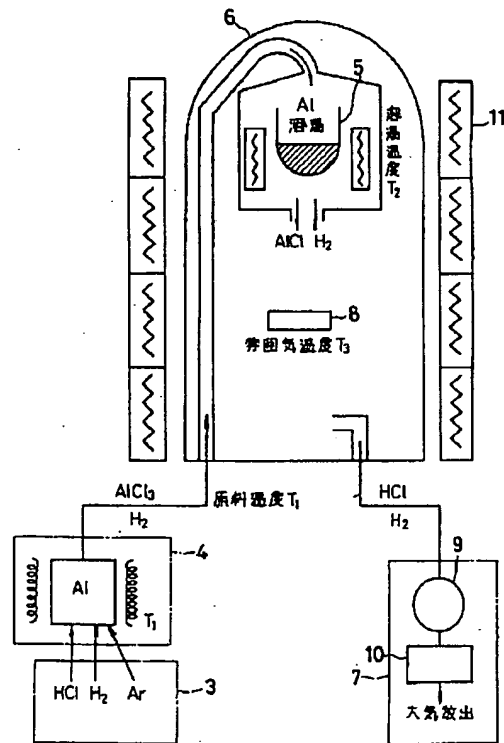
【図2】



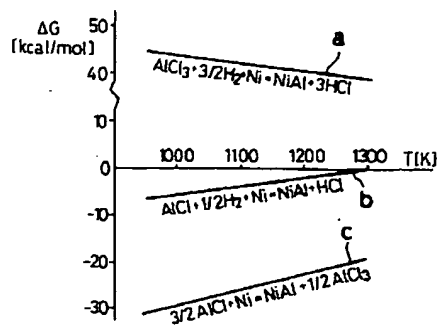
【図3】



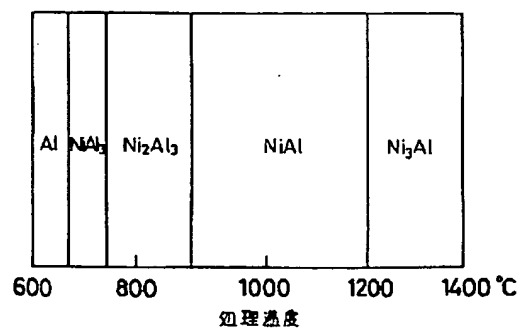
【図4】



【図5】



【図6】

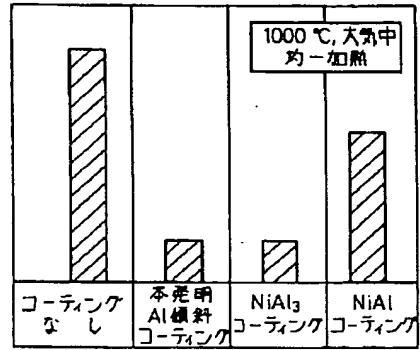




【図7】

大 ← Alの組成比率 → 小			
$\text{NiAl}_3$	$\text{Ni}_2\text{Al}_3$	$\text{NiAl}$	$\text{Ni}_3\text{Al}$
良	耐食・耐酸化性		悪
良	疲労強度		悪
悪	じん性		良

【図8】



【図9】

